

Oponentní posudek doktorské disertační práce

Jméno doktoranda: **M.Sc. Eng. Bartosz Paruzel**

Název studijního programu: **P1405 Makromolekulární chemie**

Název práce: **Optimization of multilayer structures for organic electronics**

(Optimalizace vícevrstevných struktur pro organickou elektroniku)

Vedoucí práce: **RNDr. Jiří Pflieger, CSc., Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i**

Pracoviště, na kterém byla práce vypracována: **Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i**

Školící pracoviště, na kterém je práce předložena k obhajobě: **Přírodovědecká fakulta UK**

A. Aktuálnost zvoleného tématu a jeho vědecký a praktický význam

Předložená práce je věnována přípravě a charakterizaci multivrstevných struktur s potenciálem využití v prvcích organické elektroniky založených na kombinaci vodivých elektrod, organických povodičů, dielektrických materiálů a kovových plasmonických nanočástic. Připravené struktury jsou dále optimalizovány s ohledem na parametry důležité pro jejich aplikaci ve funčních zařízeních, jako jsou například organické polem řízené transistory či paměťové prvky.

Uvedené téma je vysoce aktuální z pohledu základního i aplikovaného výzkumu. Vývoji elektronických prvků založených na organických materiálech je v současnosti věnována značná pozornost především díky možnosti připravit mechanicky flexibilní struktury a zařízení relativně jednoduchým a z hlediska nákladů nenáročným depozičním postupem (např. tisk, rotační lití, samouspořádávání z roztoku či vakuová depozice z par). Za posledních pět let je ve Web of Science indexováno více než 5000 článků obsahujících klíčové slovo „organic electronics“. Objem trhu s prvky založenými na organické elektronice je pro rok 2020 odhadován na ca 80 mld. USD¹.

Fyzikální podstata jevů a procesů souvisejících s transportem energie a náboje, ke kterým dochází v organických multivrstevných strukturách, je díky jejich chemické a morfologické komplexnosti a vysoké míře strukturní entropie velmi komplikovaná. Přestože je charakterizaci a teoretickému popisu elektronických struktur založených na organických materiálech dlouhodobě věnován intenzivní výzkum, zůstává stále řada otázek nezodpovězených. Předložená disertační práce svým zaměřením a výsledky pomáhá tento prostor úspěšně vyplnit.

Shrnutí: Téma předložené disertační práce je vysoce aktuální a v mezinárodním měřítku významné z badatelského i praktického hlediska.

B. Obsah disertační práce a jeho členění

Obsah disertační práce vychází ze sedmi publikací z let 2017 - 2019, v nichž je disertand uveden jako hlavní autor (jedna práce) či spoluautor. Šest z těchto publikací jsou původní články v mezinárodních

¹ [https://www.alliedmarketresearch.com/Printed-organic-and-flexible-electronics-market](https://www.alliedmarketresearch.com/printed-organic-and-flexible-electronics-market) (13.9.2019).

impaktovaných časopisech (IF v rozmezí 1.246 - 8.097), sedmý zdroj je Návrh užitého vzoru uplatněný u Úřadu průmyslového vlastnictví ČR. Reference zdrojových publikací jsou spolu s dalšími publikačními výstupy disertanda uvedeny na úvodní straně XVII a jejich texty jsou přílohou práce.

První kapitola - Úvod – začíná stručným přehledem vývoje poznání v oblasti organické elektroniky a dále se věnuje popisu jejích fyzikálních charakteristik a předností/nevýhod (oproti klasické elektronice), implikujících možné současné i budoucí oblasti uplatnění, které jsou zde též stručně popsány.

Druhá kapitola je rozdělena do čtyř podkapitol věnovaných postupně teoretickým základům popisu organických polovodičů a polem řízených transistorů (OFET), nanočásticím vzácných kovů a jejich roli v organické elektronice a paměťovým prvkům založeným na organických materiálech. Pozornost je věnována klasifikaci organických polovodičů a dielektrik, mechanismům přenosu a zachytu náboje v objemu a na rozhraní, molekulární a nadmolekulární struktury a jejímu vlivu na transport náboje, plasmonickým a dalším efektům souvisejícím s přítomností nanočástic vzácných kovů v multivrstvé struktuře a konečně speciálním paměťovým strukturám s důrazem na vlastnosti a jevy pozorované na strukturách typu OFET a dále na dvou-terminálových strukturách typu vícevrstvého resistoru.

Třetí kapitola tvoří jádro práce. Obsahuje rozsáhlý přehled dosažených výsledků vybraných ze zdrojových publikací 1 - 7. Výsledky jsou rozděleny do čtyř částí a věnují se postupně (i) vlivu polymeru s vysokou dielektrickou konstantou poly[2-kyanoethyl(vinyl)etheru] (CEPVA) sloužícímu jako dielektrikum mezi řídicí elektrodou a aktivním kanálem testovaných OFET struktur na jejich výsledné vlastnosti, (ii) optimalizaci dielektrických vlastností a tepelné stability dielektrického polymeru CEPVA prostřednictvím mísení s poly(metyl metakrylátem) (PMMA) a síťováním, (iii) vlivu depozice zlatých plasmonických nanočástic na povrchy tenké vrstvy organického polovodiče poly(3-hexylthiofenu) (P3HT) a dielektrické polymerní vrstvy na jejich elektrické a optické vlastnosti v závislosti na morfologii nanočástic a teplotě a (iv) přípravě a charakterizaci tří-terminálových a dvou-terminálových elementů s paměťovým efektem zhotovených kombinací vrstev zvolených organických polovodičů a dielektrik.

Čtvrtá kapitola – Závěr - obsahuje stručné shrnutí hlavních výsledků práce. Číslovaný text je uzavřen seznamem použitých bibliografických odkazů, který obsahuje celkem 116 položek citovaných referencí.

Shrnutí: Členění textu disertační práce je logické a přehledné, použité formulace jsou jasné a srozumitelné. Jistým nedostatkem je absence samostatné kapitoly věnované alespoň stručnému přehledu použitých experimentálních technik a instrumentace. Ucelený obraz realizovaného výzkumu je nicméně možno získat s využitím přiložených textů zdrojových publikací.

C. Cíle disertační práce, zvolené metody a postupy řešení

Širší motivace pro realizaci popsaného výzkumu spadajícího do oblasti organické elektroniky vyplývá ze stručného přehledu stavu problematiky uvedeného v kapitole 1 - Úvodu práce. Dílčí cíl práce je formulován v abstraktu jako „přispět k charakterizaci a lepšímu porozumění vzájemného působení procesů probíhajících v jednotlivých vrstvách vícevrstevných struktur organických elektronických prvků“. Vlastní výzkum prezentovaný v práci se vyznačuje dobrou tematickou koherencí jak z hlediska studovaných struktur, tak z hlediska materiálů použitých při jejich přípravě.

Významná část provedených výzkumných prací souvisí se studiem polymeru CEPVA s vysokou dielektrickou konstantou, který je pak dále využíván, spolu s organickými polovodiči P3HT, bis(triisopropylsilyl)ethynyl pentacenem (TIPS-P), polymery na bázi konjugovaných diketopyrrolopyrolů

(DPP) a Au plasmonickými nanočásticemi (Au NP) při návrhu, přípravě, charakterizaci a optimalizaci výsledných struktur. Inovativní a pokročilá materiálová řešení použitá v práci umožnila dosáhnout špičkových výsledků posouvajících hranici současného poznání v dané oblasti, publikovaných ve význačných mezinárodních odborných časopisech.

K charakterizaci připravených struktur byly využity pokročilé analytické a měřicí techniky (např. NMR v pevné fázi, FT-IR, Ramanova spektroskopie, UV-VIS spektroskopie, měření elektrické vodivosti, širokopásmová dielektrická spektroskopie, diferenční skenovací kalorimetrie, optická a transmisní elektronová mikroskopie). Výsledky jsou interpretovány a diskutovány s využitím teoretických modelů odpovídajících současnému stavu poznání a vedou k jasně formulovaným hypotézám popisujícím studované jevy a jejich mechanismy.

Shrnutí: Cíle práce jsou zřetelně vymezeny a jsou ambiciózní co do vztahu k současné úrovni poznání v dané oblasti výzkumu. Použitá výzkumná metodika je na vysoké mezinárodní úrovni, plně adekvátní stanoveným cílům.

D. Dosažené výsledky

Přehledu dosažených výsledků je věnována 3. a 4. kapitola práce a stručné shrnutí je podáno též v abstraktu. Hlavní dosažené výsledky zahrnují (i) optimalizaci tepelné stability a dielektrických vlastností dielektrického polymeru CEPVA vyznačujícího se nízkou teplotou skelného přechodu (T_g) pomocí jeho zesíťování či přidání polymeru s vysokou hodnotou T_g , (ii) objasnění vlivu vrstvy CEPVA a jejích modifikací na transport náboje v připravených OFET strukturách s aktivní vrstvou tvořenou organickým polovodičem TIPS-P, (iii) objasnění vlivu plasmonických nanočástic na kinetiku nosičů elektrického náboje a excitonů ve vrstvě P3HT, (iv) přípravu memristorových struktur založených na směsi konjugovaných polymerů na bázi DPP vykazujících dobrou stabilitu paměťového stavu a dostatečnou opakovatelnost a reprodukcibilitu při opakovaných operacích zápisu/čtení a (v) optimalizaci chování zachyceného náboje v těchto strukturách s využitím vzájemné interakce mezi nabitými Au NP a permanentními dipóly polymeru CEPVA.

Za velmi zajímavý dílčí výsledek považuji anomální zvýšení reálné části permittivity pozorované ve směsi CEPVA/PMMA pro směšovací poměry 9/1 a 7/3, s hodnotou výrazně přesahující úroveň čistého CEPVA. Tento jev, který je interpretován oslabením vodíkových vazeb v CEPVA v důsledku příměsi PMMA, otevírá potenciálně novou cestu k získání organických dielektrických materiálů s velmi vysokou dielektrickou konstantou.

Z pohledu možné aplikace výsledků získaných v práci považuji za velmi pozitivní jejich uplatnění formou užitého vzoru.

Shrnutí: Dosažené výsledky představují v mezinárodním měřítku cenný původní příspěvek k rozvoji poznání v oblasti organické elektroniky a naplňují zcela stanovený cíl práce. Rozsah dosažených a publikovaných výsledků je značný a vysoce přesahuje požadavky obvykle na disertační práci kladené.

D. Formální úprava práce

Práce je psána v anglickém jazyce, na dobré jazykové úrovni. Text čítá celkem 86 číslovaných stran doplněných v úvodu obsahem, abstrakty v anglickém a českém jazyce, přehledem použitých zkratk a přehledem publikací; přílohou práce jsou texty sedmi publikací, z nichž disertační práce vychází.

Celkovou formální kvalitu textu poněkud snižuje nadměrný počet překlepů a v menší míře i gramatických chyb, které mohly být při pozornější revizi textu snadno odstraněny.

Shrnutí: Formální úroveň práce je dobrá, avšak mohla být ještě vyšší.

E. Dotazy a připomínky k obsahu disertační práce

K obsahu disertační práce pokládám následující doplňující dotazy a prosím autora o vyjádření:

1. Obsah práce vychází z šesti publikací a jedné přihlášky užitého vzoru, které jsou výsledkem práce širšího autorského kolektivu. Pouze v jednom případě je disertand prvním autorem publikace. Jaký byl konkrétní vlastní přínos disertanda k výsledkům prezentovaným v práci?
2. Na obr. 12 na straně 24 jsou znázorněny ionizační potenciály a elektronové afinity dopovaného organického polovodiče. Odpovídá skutečně hodnota IP_{Host} energetické vzdálenosti dna HOMO pásu od vztažné energetické úrovně hladiny vakua, jak obrázek naznačuje?
3. Co označuje jinde neuvedený symbol ϕ_M ve druhém nečíslovaném vztahu uvedeném na straně 25?
4. Jaké uspořádání optické mikroskopie bylo použito k získání mikrosnímků zobrazených na Obr. 25 na straně 45? Jaká je mikrostrukturní interpretace uspořádaného „linárního vrásnění“ patrného na snímcích vrstev deponovaných při nízkých rychlostech (a – c)?

F. Závěrečné hodnocení:

Předložená disertační práce představuje svým obsahem a dosaženými výsledky v mezinárodním měřítku významný příspěvek k řešené tématice a prokazuje předpoklady disertanda k samostatné tvůrčí vědecké práci.

Doporučuji práci k obhajobě a v případě úspěšného zodpovězení dotazů navrhuji udělení vědecké hodnosti Ph.D.

V Praze dne 13. září 2019

doc. Ing. Ladislav Kalvoda, CSc.

Katedra inženýrství pevných látek

FJFI ČVUT v Praze